

10/533889

PCT/JP03/14046

Rec'd CT/PTO 05 MAY 2005

04.11.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

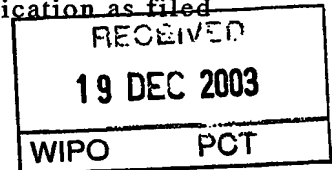
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月    6 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 2 2 8 5 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 2 2 8 5 1 ]

出    願                      人                      大八化学工業株式会社  
Applicant(s):

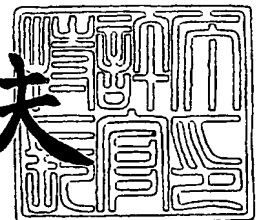


**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 2 月    8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 1 1 6 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 75702JP

【提出日】 平成14年11月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 75/04

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県東海市加木屋町小家ノ脇 5-4-20

    【氏名】 徳安 範昭

【発明者】

    【住所又は居所】 愛知県半田市花園町 6-1-6-3

    【氏名】 ▲濱▼田 利也

【特許出願人】

    【識別番号】 000149561

    【氏名又は名称】 大八化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100065215

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 三枝 英二

    【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

    【識別番号】 100076510

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

    【識別番号】 100086427

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小原 健志

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 館 泰光

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707707

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書****【発明の名称】 難燃性軟質ポリウレタン発泡体用組成物****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

(A) 2 個以上の水酸基を有する数平均分子量 2 0 0 0 ～ 5 0 0 0 のポリエーテルポリオールを含むポリオール成分 1 0 0 重量部、  
(B) 平均粒子径 3 0 ～ 6 0  $\mu\text{m}$  のメラミン系難燃剤 3 ～ 5 0 重量部、  
(C) 添加型リン含有難燃剤 5 ～ 3 5 重量部、  
(D) 触媒 0. 0 1 ～ 2 重量部、  
(E) 発泡剤 0. 1 ～ 1 0 重量部、及び  
(F) シリコーン整泡剤 0. 1 ～ 3 重量部、並びに  
(G) イソシアネートインデックスが 9 0 ～ 1 2 0 となるような量のポリイソシアネート成分  
を含有することを特徴とする難燃性軟質ポリウレタン発泡体用組成物。

**【請求項 2】** シリコーン整泡剤の表面張力が 2 5℃で 2 0. 5 ～ 2 2 mN/m であり、珪素含有量が珪素原子として 4. 7 重量% 以下である請求項 1 に記載の組成物。

**【請求項 3】** 添加型リン含有難燃剤の分子量が 3 5 0 ～ 6 0 0 である請求項 1 に記載の組成物。

**【請求項 4】** 請求項 1 に記載の組成物により形成された発泡体であって、嵩密度が 2 5 ～ 5 0 k g / m<sup>3</sup> であるポリウレタン発泡体。

**【発明の詳細な説明】****【0 0 0 1】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、難燃性軟質ポリウレタン発泡体用組成物及び該組成物により形成された発泡体に関する。

**【0 0 0 2】****【従来技術】**

熱硬化性樹脂として代表的なポリウレタン樹脂は、比較的安価で成形が容易で

あり、その発泡体は、自動車部品をはじめとして、生活用品全般にわたって広く使用されている。しかしながら、ポリウレタン樹脂は可燃性であり、いったん着火すると制御不能の燃焼を生じるという難点がある。このため、今日ではポリウレタン樹脂が利用される分野の一部では、法律でポリウレタン樹脂製品の難燃化が義務付けられている。例えば、自動車内装部品の分野では米国の FMVSS 302、建築材料の分野では日本の JIS A 1321、家具に関する分野では米国の CAL 117、英国の BS 5852 等の難燃規制が知られている。

#### 【0003】

これら規制により定められた基準をクリアーするために、軟質ポリウレタンフォームに有機リン系難燃剤を配合する方法、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン等の無機系難燃剤を配合する方法等が広く用いられている。また、別の方法としてメラミンを難燃剤として使用することが提案されている。

#### 【0004】

しかしながら、メラミン単独ではポリウレタンフォームに十分な難燃性を付与するのは困難であり、他の難燃剤と併用されている。例えば、特許文献1に記載されたポリウレタンフォームでは、メラミンと有機リン系難燃剤を併用しているが、多量のメラミンを用いることを必須としているため、得られるポリウレタンの物性が損なわれてしまう。また、メラミンは高価なため、多量に用いる必要があるとポリウレタンフォームの用途が限定されてしまうという欠点を有している。

#### 【0005】

また、特許文献2に記載された方法では、難燃剤としてメラミンを用いているが、BS 5852に規定された規格をクリアーする組成物としては、具体的には、尿素やスチレンを分散又は重合させた、高価な変性ポリオールを用いた場合が開示されているだけである。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開 2001-200028号公報

#### 【0007】

## 【特許文献2】

特開平2-202948号公報

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の主な目的は、汎用ポリオールを使用した系でも十分な難燃性を付与できる難燃性軟質ポリウレタン発泡体用組成物を提供することである。

## 【0009】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、特定の平均粒子径のメラミン系難燃剤に、特定の難燃剤を特定量で組み合わせると、汎用ポリエーテルポリオールをポリオールとして用いた場合であっても、優れた難燃性を示す成形体を得ることができ、例えば、BS5852に規定された規格をクリアーできることを見出した。さらに、整泡剤としてシリコーン整泡剤を用いると、成形体はより優れた難燃性を示すことが見出された。本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものである。

## 【0010】

即ち、本発明は、下記のポリウレタン発泡体用組成物及び該組成物により形成された発泡体を提供するものである。

## 項1

- (A) 2個以上の水酸基を有する数平均分子量2000～5000のポリエーテルポリオールを含むポリオール成分100重量部、
  - (B) 平均粒子径30～60 $\mu$ mのメラミン系難燃剤3～50重量部、
  - (C) 添加型リン含有難燃剤5～35重量部、
  - (D) 触媒0.01～2重量部、
  - (E) 発泡剤0.1～10重量部、及び
  - (F) シリコーン整泡剤0.1～3重量部、並びに
  - (G) イソシアネートインデックスが90～120となるような量のポリイソシアネート成分
- を含有することを特徴とする難燃性軟質ポリウレタン発泡体用組成物。

項2 シリコーン整泡剤の表面張力が25℃で20.5～22mN/mであり、珪素含有量が珪素原子として4.7重量%以下である項1に記載の組成物。

項3 添加型リン含有難燃剤の分子量が350～600である項1に記載の組成物。

項4 項1に記載の組成物により形成された発泡体であって、嵩密度が25～50kg/m<sup>3</sup>であるポリウレタン発泡体。

#### 【0011】

##### 【発明の実施形態】

##### ポリウレタン発泡体用組成物

以下、本発明のポリウレタン発泡体用組成物に配合される各成分について説明する。

#### 【0012】

##### (A) ポリオール成分

ポリオール成分としては、数平均分子量が2000～5000程度のポリエーテルポリオールを含有するものを用いる。このようなポリエーテルポリオールは一般に汎用ポリオールと呼ばれており、安価で入手可能である。本発明の組成物では、特定の粒径のメラミン系難燃剤と特定の難燃剤を組み合わせることにより、安価な汎用ポリオールであっても優れた難燃性を有する成形体を得ることができる。

#### 【0013】

ポリエーテルポリオールは、数平均分子量が2000～5000程度、好ましくは3000～4000程度であり、水酸基を2個以上、好ましくは2～4個有しているポリエーテルポリオールであればよい。このようなポリエーテルポリオールとしては、例えば、多官能ポリオール、アミン化合物などに、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドをランダムまたはブロック状に付加させて得られる水酸基価25～70mg KOH/g程度のポリエーテルポリオール等が挙げられる。多官能ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等のトリオール類；ペンタエリスリトール



ル、ソルビトール、ショ糖等のポリオール類等を例示できる。アミン化合物としては、アンモニア、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、アミノエチルピペラジン、アニリン、トルレンジアミン、ジフェニルメタン4, 4'-ジアミン等を例示できる。これらの内でも、特に、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等のトリオール類にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドをランダムまたはブロック状に付加させて得られるポリエーテルポリオールが好ましい。

#### 【0014】

これらポリエーテルポリオールは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

#### 【0015】

本発明で用いるポリオール成分は、数平均分子量が2000～5000程度のポリエーテルポリオールを用いるものであるが、他のポリオールを組み合わせ用いてもよい。他のポリオールとしては、軟質ポリウレタン発泡体の製造に広く一般的に使用されているポリオール成分、例えばポリエステルポリオール、フェノールベースポリオール等が挙げられる。

#### 【0016】

ポリエステルポリオールは、多官能カルボン酸と多官能ヒドロキシ化合物との重縮合によって得られる、末端に水酸基を有する化合物である。ポリエステルポリオールとしては、好ましくは数平均分子量が500～10000程度、より好ましくは数平均分子量が1000～5000程度のものを用いることができる。多官能カルボン酸としては、アジピン酸、フタル酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸等を用いることができる。また、多官能ヒドロキシ化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール等のグリコール類；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール等を用いることができる。また、本発明で用いることができるポリエステルポリオールとしては、 $\epsilon$ -カプロラクタム等の環状エステルの開環重合によって得られるラクトン系ポリエステルポリオール等も挙げられる。

## 【0017】

フェノールベースポリオールとしては、フェノールとホルマリンとを反応させて得られるノボラック樹脂またはレゾール樹脂にアルキレンオキシド類を反応させて得られるポリオール等が挙げられる。フェノールベースポリオールとしては、好ましくは数平均分子量が1000～3000程度、より好ましくは数平均分子量が1500～2500程度のものを用いることができる。

## 【0018】

前記ポリエーテルポリオール以外のポリオール成分は、形成されるポリウレタン発泡体に対して要求される特性に応じて、1種単独又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

## 【0019】

本発明組成物は、前記したような汎用ポリエーテルポリオールを用いるのが特徴であるが、他のポリオールを添加することができ、前記ポリエーテルポリオールと他のポリオールとを、両者の合計量を基準として、後者を30重量%程度、好ましくは20重量%程度まで添加することができる。

## 【0020】

(B) 平均粒子径30～60  $\mu$ mのメラミン系難燃剤

本発明では、平均粒子径が30～60  $\mu$ mのメラミン系難燃剤を用いる。平均粒子径が60  $\mu$ mを越えるものや30  $\mu$ m未満のものは、得られる発泡体に十分な難燃性を付与することができないが、平均粒子径が30～60  $\mu$ mのメラミン系難燃剤を用い、且つ後述の(C)成分である特定のリン含有難燃剤と組み合わせることにより、ポリオール成分に前記汎用ポリエーテルポリオールを用いる場合であっても、発泡体に要求される他の物性（例えば、伸び、引っ張り強度など）を損なうことなく、難燃性に優れた発泡体を得ることができる。メラミン系難燃剤の平均粒子径は、40～50  $\mu$ m程度がより好ましい。

## 【0021】

メラミン系難燃剤は直接炎を自消させる効果は小さいが、分解する際に熱を吸収し、発泡体の燃焼ロスを防ぐために用いられる。従って、メラミン系難燃剤を難燃剤として用いると、燃焼ロスを評価するBS試験に特に有効である。

## 【0022】

本明細書において、メラミン系難燃剤の平均粒子径は、JIS規格に準じたフルイの目の細粒標準網ふるいで重量比率を求め、その平均より算出した値である。

## 【0023】

メラミン系難燃剤としては、公知のものを用いることができ、例えば、メラミン、硫酸メラミン、ポリリン酸メラミン、シアヌル酸メラミン、メラミン樹脂、塩素化メラミン等が挙げられる。これらの中でも、本発明ではメラミンを用いるのが好ましい。

## 【0024】

前記メラミン系難燃剤の使用量は、ポリオール成分100重量部に対して3～50重量部程度、好ましくは5～40重量部程度、より好ましくは10～30重量部程度である。メラミン系難燃剤の使用量が少なすぎると難燃効果が不十分であり、多すぎると得られる発泡体の機械的物性を低下させるので好ましくない。

## 【0025】

(C) 添加型リン含有難燃剤

本発明ポリウレタン発泡体用組成物では、添加型リン含有難燃剤を配合する。このような特定の難燃剤を上述の(B)成分である特定のメラミン系難燃剤と組み合わせることにより、難燃性に優れた発泡体を得ることができる。

## 【0026】

添加型リン含有難燃剤は、反応性の官能基を含まないリン含有化合物からなる難燃剤である。このような難燃剤としては、例えば、反応性の官能基を含まないハロゲン系有機リン化合物、そのオリゴマー、反応性の官能基を含まない非ハロゲン系有機リン化合物、そのオリゴマー等が挙げられる。

## 【0027】

ハロゲン系有機リン化合物及びそのオリゴマーとしては、モノマータイプ又はオリゴマータイプのハロゲン化ホスフェート、ハロゲン化ホスホネート等が挙げられる。具体的には、トリス(クロロエチル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、モノプロモネオペンチルジ(クロロプロピル)ホスフェート、ジ(モノプロモネオペンチル

）クロロプロピルホスフェート、モノプロモネオペンチルジ（クロロエチル）ホスフェート、ジ（モノプロモネオペンチル）クロロエチルホスフェート、ファイアマスターLV-T23P〔トリス（2，3-ジプロモプロピル）ホスフェート、グレートレーク社製、商品名〕などのモノマータイプのリン酸エステル；アンチブレース78〔塩素化ポリホスホネート、商品名、A&W社製〕などのオリゴマータイプのホスホン酸エステル；サーモリン101〔テトラキス（2-クロロエチル）エチレンジホスフェート、オーリン社製、商品名〕、フォースガード2XC20〔2，2-ビス（クロロメチル）-1，3-プロパンビス（クロロエチル）ホスフェート、モンサント社製、商品名〕、CR-504L〔含ハロゲン系ホスフェートオリゴマーエステル、大八化学工業(株)製、商品名〕、CR-505〔含ハロゲン系ホスフェートオリゴマーエステル、大八化学工業(株)製、商品名〕、CR-570〔含ハロゲン系ホスフェートホスホネートオリゴマーエステル、大八化学工業(株)製、商品名〕、CR-509〔含ハロゲン系ホスフェートホスホネートオリゴマーエステル、大八化学工業(株)製、商品名〕、CR-530〔含ハロゲン系ホスフェートホスホネートオリゴマーエステル、大八化学工業(株)製、商品名〕等のオリゴマータイプが挙げられる。

#### 【0028】

また、非ハロゲン系有機燐化合物及びそのオリゴマーとしては、具体的には、トリフェニルホスフェート、ナフチルジフェニルホスフェート、ジナフチルフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリ（2-エチルヘキシル）ホスフェート、ジフェニル-2-エチルヘキシルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート等のモノマータイプのリン酸エステル；レゾルシンビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシンビス（ビス（2，6-ジメチルフェニル）ホスフェート）、ハイドロキノンビス（ビス（2，6-ジメチルフェニル）ホスフェート）、ビスフェノールビス（ビス（2，6-ジメチルフェニル）ホスフェート）等のオリゴマータイプのリン酸エステル等が挙げられる。

## 【0029】

このように、本発明では、添加型リン含有難燃剤の中でも、上記に例示したようなリン酸エステル及びホスホン酸エステルを好ましく用いることができ、特にリン酸エステル（添加型リン酸エステル系難燃剤）が好ましく用いられる。

## 【0030】

また、本発明の添加型リン含有難燃剤としては、上記に例示した化合物の中でも、分子量（難燃剤がオリゴマーの場合は、数平均分子量）が350～600程度のものが好ましい。（数平均）分子量が350以上であると、形成される発泡体の熱老化性に優れ、経時変化による難燃性の低下が現れにくい。また、発泡体に熱が加わった場合、熱による飛散が起こりにくい。（数平均）分子量が600以下であると、可塑効果をあまり示さないのので、得られる発泡体が燃焼時に融解する現象が起きにくくなる。従って、発泡体の減量を評価する難燃テスト（BS、CALのスモルダー）で特に優れた結果を示すことが可能となる。また、可塑効果をあまり示さないのので、得られる発泡体は十分な硬度が得られる。

## 【0031】

分子量が350～600程度の添加型リン含有難燃剤の具体例としては、トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート、モノプロモネオペンチルジ（クロロプロピル）ホスフェート、ジ（モノプロモネオペンチル）クロロプロピルホスフェート、モノプロモネオペンチルジ（クロロエチル）ホスフェート、ジ（モノプロモネオペンチル）クロロエチルホスフェート、CR-530、CR-504L、CR-505、CR-570等があげられる。

## 【0032】

添加型リン含有難燃剤の使用量は、ポリオール成分100重量部に対して、通常5～35重量部程度、好ましくは8～30重量部程度、より好ましくは10～25重量部程度である。添加型リン含有難燃剤の使用量が少なすぎる場合には得られる発泡体の難燃性が不十分であり、多すぎる場合には得られる発泡体の機械的物性が損なわれる。

## 【0033】

(D) 触媒

触媒としては、ポリウレタン発泡体用の触媒として公知の化合物を制限なく使用でき、一般的なアミン触媒、金属触媒等を例示できる。

#### 【0034】

一般的なアミン触媒としては、例えば、トリエチレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、ヘキサメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエレントリアミン、N-メチルモルホリン、DBU (1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン) 等のアミン触媒；ジエタノールアミン、ジメチルアミノヘキサノール、ジメチルアミノエトキシエタノール、トリメチルアミノエチルエタノールアミン等の1分子中に水酸基を1個以上含有するアミン化合物；4級アンモニウム塩類等の反応型アミン触媒等が挙げられる。これらの中でも、ジエタノールアミンを他の一般的なアミン触媒と組み合わせて使用するのが好ましい。

#### 【0035】

金属触媒については、錫、銅、鉛、亜鉛、コバルト、ニッケル、カリウム等の各種金属を含む有機金属化合物が代表的なものであり、例えばジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫、オクチル酸カリウム、酢酸カリウム等が挙げられる。これらの中でも、特に、ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸錫等の錫触媒が良好な触媒活性を示す。

#### 【0036】

触媒としては、上記したアミン触媒、金属触媒等の公知の触媒を1種類又は2種類以上混合して用いることができ、その使用量は、触媒全体の量として、通常、ポリオール成分100重量部に対して、0.01～2重量部程度である。

#### 【0037】

より具体的には、一般的なアミン触媒を用いる場合の使用量は、通常、ポリオール成分100重量部に対して、0.01～1重量部程度、好ましくは0.03～0.5重量部程度の範囲とすることができる。

#### 【0038】

金属触媒を用いる場合の使用量は、ポリオール成分100重量部に対して0.01～1重量部程度、特に0.05～0.5程度の範囲とすることが好ましい。

#### 【0039】

通常、上記した配合量の範囲内で、アミン触媒と金属触媒とを併用することによって、樹脂化反応と発泡反応をバランス良く進行させることができる。

#### 【0040】

##### (E) 発泡剤

本発明のポリウレタン発泡体用組成物では、発泡剤については、要求される発泡体の各種物性等を考慮して、従来から軟質ポリウレタン発泡体用組成物で用いられている公知の発泡剤成分を適宜選択して用いればよい。

#### 【0041】

このような発泡剤としては、水が代表的なものであり、その他、塩化メチレン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、ジメチルエーテル、アセトン、二酸化炭素等を用いることができる。

#### 【0042】

これらの発泡剤は、公知の使用方法に従って、要求される発泡体の密度やその他の物性等に応じて、一種単独で又は二種以上混合して用いることができる。

#### 【0043】

発泡剤の使用量についても、特に限定的ではないが、通常、ポリオール成分100重量部に対して0.1～10重量部程度、好ましくは1～8重量部程度の範囲から適宜選択すればよい。

#### 【0044】

##### (F) シリコーン整泡剤

本発明組成物では、整泡剤としてシリコーン整泡剤を用いる。シリコーン整泡剤を配合することによって、原料成分の混合乳化、巻き込みガスの分散等が容易になると共に、泡の合一防止、セル膜の安定化等の効果が奏されて、良好な特性の発泡体を得られる。

#### 【0045】

シリコーン整泡剤としては、通常、ジメチルシロキサンとポリエーテルのプロック共重合体を用いられており、直鎖型、枝分かれ型、ペンダント型等の各種の形態のものがあるが、特に、枝分かれ型、ペンダント型等の共重合体が多く用いられている。本発明では、このような公知のシリコーン整泡剤を用いることによ

り、良好な特性の発泡体を得ることができると共に、優れた難燃性も得ることができる。特に、上述の特定のメラミン系難燃剤及び添加型リン含有難燃剤にシリコーン整泡剤を組み合わせることにより、優れた難燃性を有する発泡体を得ることが可能となる。

#### 【0046】

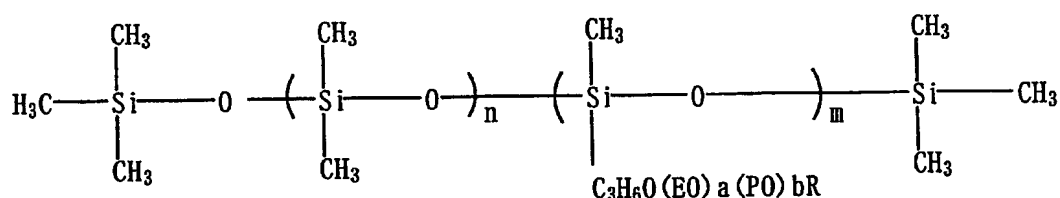
本発明で用いるシリコーン整泡剤としては、低活性シリコーンを用いるのが好ましい。低活性シリコーンは、活性を低下させるために珪素の含有量を減少させたものである。低活性シリコーンの表面張力としては、25℃で20.5～22 mN/m程度であることが好ましく、20.9～21.7 mN/m程度であることがさらに好ましい。また、低活性シリコーンの珪素含有量としては、珪素原子として4.7重量%以下程度が好ましく、4.5重量%以下程度がより好ましい。珪素含有量の下限は、特に限定されるものではないが、通常、2重量%程度である。

#### 【0047】

低活性シリコーンとしては、一般式(1)

#### 【0048】

#### 【化1】



#### 【0049】

[式中、mとnの合計は20～150であり、 $(m/m+n) = 1/20 \sim 1/5$ である。aとbの合計は20～60であり、 $a/b = 2/3 \sim 3/2$ である。EOはエチレンオキサイド、POはプロピレンオキサイド、Rは、水素原子、炭素数1～4のアルキル基またはR'CO- (R'は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す)を示す。]で表される化合物であって、前記の表面張力及び珪素含有量の条件を満たすような化合物が挙げられる。



## 【0050】

一般式(1)中、 $m$ と $n$ は、それぞれ1以上の整数であり、 $m$ と $n$ の合計は20～150程度であり、20～130程度が好ましい。また、 $(m/m+n) = 1/20 \sim 1/5$ 程度であり、好ましくは、 $1/20 \sim 1/6$ 程度である。 $a$ と $b$ は、それぞれ1以上の整数であり、 $a$ と $b$ の合計は20～60程度であり、20～50程度が好ましい。

## 【0051】

また、一般式(1)中、 $R$ は水素原子、炭素数1～4程度のアシル基又は $R'CO-$ ( $R'$ は、水素原子又は炭素数1～4程度のアシル基を示す。)を示す。炭素数1～4程度のアシル基としては、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、 $sec$ -ブチル、 $tert$ -ブチル等の炭素数1～4程度の直鎖又は分岐状のアシル基が挙げられる。 $R'CO-$ で表される基としては、ホルミル基、アセチル基などの炭素数1～4程度のアシル基が挙げられる。

## 【0052】

一般式(1)で表される化合物において、主鎖に存在する2つの繰返し単位は、ランダム状、又はブロック状であってよい。また、側鎖に存在する繰返し単位エチレンオキサイド(EO)とプロピレンオキサイド(PO)も、ランダム状、又はブロック状であってよい。

## 【0053】

低活性シリコーンとしては、F-242T [商品名、信越化学工業(株)製]、L-5770 [商品名、Crompton(株)製]、L-620 [商品名、ウイトコ(株)製] 等が例示できる。

## 【0054】

シリコーン整泡剤の使用量は、通常、ポリオール成分100重量部に対して通常0.1～3重量部程度、特に0.5～2重量部程度とすることが好ましい。整泡剤の使用量が過剰であっても一定以上の効果は得られず、コストが高くなるだけである。また、整泡剤の使用量が余りに少ないと整泡効果がなく、良好な物性の発泡体を得られない。

## 【0055】

### (G) ポリイソシアネート成分

ポリイソシアネート成分としては、従来からポリウレタン発泡体用組成物に配合されているイソシアネート基を 2 個以上有する各種ポリイソシアネート化合物を用いることができる。この様なポリイソシアネート化合物としては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート等を用いることができ、更に、これらのポリイソシアネートの 2 種以上の混合物、これらのポリイソシアネートを変性して得られる変性ポリイソシアネート等を用いることができる。これらのポリイソシアネート化合物の具体例としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（クルードMDI）、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネート；これらのポリイソシアネートの変性物、例えば、カルボジイミド変性物、ビュレット変性物、2 量体、3 量体等を用いることができる。さらにこれらのポリイソシアネートと活性水素化合物とから得られる末端イソシアネート基プレポリマー等も用いることができる。

#### 【0056】

本発明では、特に、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート等の異性体を持つトリレンジイソシアネートを単独でまたは 2 種以上を組み合わせて用いることが好ましい。

#### 【0057】

ポリイソシアネート成分の使用量については、通常、イソシアネートインデックスが 90～120 程度となる量とすればよく、95～115 程度となる量とすることが好ましく、100～110 程度となる量とすることがより好ましい。

#### 【0058】

##### その他の成分

本発明のポリウレタン発泡体用組成物には、必要に応じて、形成される発泡体に対して悪影響を及ぼさない範囲内で、添加剤として、前記メラミン系難燃剤及び添加型リン含有難燃剤以外の難燃剤、酸化防止剤、減粘剤、充填剤、耐電防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、架橋剤、加水分解防止剤等を配合することが

できる。これらの添加剤の種類及び添加量については特に限定はなく、通常用いられている添加剤を、通常の使用量の範囲において使用できる。

#### 【0059】

前記メラミン系難燃剤及び添加型リン含有難燃剤以外の難燃剤としては、ベンゾグアナミン、尿素、ポリリン酸アンモニウム、ピロリン酸アンモニウム等の窒素含有化合物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ホウ酸亜鉛のような金属化合物などが挙げられる。これらの難燃剤は、ポリウレタンフォームの発泡性等を妨げないような範囲、通常、ポリオール成分100重量部に対して通常5重量部以下の範囲で添加することができる。

#### 【0060】

前記メラミン系難燃剤及び添加型リン含有難燃剤以外の難燃剤としては、反応性の官能基を有するリン酸エステル、即ち反応型リン酸エステル系難燃剤を添加しても良い。この様なリン酸エステルとしては、ジフェニルヒドロキノンホスフェート、ジフェニルビスフェノールAホスフェート、ジキシリルヒドロキノンホスフェート、ジキシリルビスフェノールAホスフェート、ペンタエリスリトールホスフェート、D-600（商品名、大八化学工業（株）製）、Exolit OP-550（商品名、クラリアント（株）製）、Fyrol-PNX（商品名、アクゾ（株）製）等のモノマータイプのリン酸エステル等を例示できる。

#### 【0061】

反応型リン酸エステル系難燃剤を用いる場合の使用量は、ポリオール成分100重量部に対して15重量部程度以下とすることが好ましく、0.01～10重量部程度とすることがより好ましい。

#### 【0062】

酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4，4-ジフェニレンホスホナイト等の三価のリン化合物のようなリン系化合物；ヒドロキノン、2，5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、オクチルヒドロキノン、2，5-ジ-tert

ーアミルヒドロキノン等のヒドロキノン系化合物等が挙げられる。

【0063】

減粘剤としては、例えば、フタル酸エステル、二塩基性脂肪酸エステル、トリメリット酸エステル、グリセリンエステルなどが挙げられる。

【0064】

充填剤としては、例えば、マイカ、タルク又はアルミナ等の無機充填剤が挙げられる。

【0065】

耐電防止剤としては、例えば、カチオン系界面活性剤又は非イオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0066】

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン系化合物、サリチレート系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物などが挙げられる。

【0067】

滑剤としては、例えば、脂肪酸系化合物、脂肪族アミド系化合物、エステル系化合物、アルコール系化合物などが挙げられる。

【0068】

発泡体の製造方法

本発明のポリウレタン発泡体用組成物は、通常実施されている方法によってポリウレタン発泡体とすることができる。例えば、ポリオール成分、難燃剤、触媒、発泡剤、整泡剤等をポリイソシアネート成分と同時に混合して反応させて発泡させるワンショット法、ポリオール成分の一部をポリイソシアネート成分の全量と予め反応させ、生成したプレポリマーに他の成分を混合して反応させるプレポリマー法等によってポリウレタン発泡体を得ることができる。これらの方法では、通常、触媒は予めポリオール成分と攪拌混合し、均一溶液又は均一分散液として使用される。発泡体を得た後、必要に応じて40～120℃程度にて硬化することができる。

【0069】

ポリウレタン発泡体

本発明の難燃性軟質ポリウレタン発泡体用組成物によれば、難燃性に優れた軟質ポリウレタン発泡体が得られる。本願発明には、当該軟質ポリウレタン発泡体も含まれる。該発泡体は、ポリウレタンフォームの密度が低い場合（例えば、 $25 \text{ kg/m}^3$ 程度）であっても、十分な難燃性、例えば英国のBS 5 8 5 2等の難燃規制を満足するような難燃性を示す。このような発泡体の密度は、通常、 $25 \sim 50 \text{ kg/m}^3$ 程度、より好ましくは $25 \sim 35 \text{ kg/m}^3$ 程度である。

#### 【0070】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、特定の平均粒子径のメラミン系難燃剤に、特定の難燃剤を特定量で組み合わせることにより、汎用ポリエーテルポリオールをポリオールとして用いた場合であっても、優れた難燃性を有するポリウレタン発泡体を得ることができる。さらに、整泡剤としてシリコーン整泡剤を用いることにより、より優れた難燃性を有するポリウレタン発泡体を得ることができる。本発明の発泡体は、汎用ポリエーテルポリオールを用いているが、難燃性に優れており、例えば、BS 5 8 5 2に規定された厳しい規格をクリアすることもできる。

#### 【0071】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例並びに試験例を挙げてさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例において、特に断りのない限り、％は重量％を指し、部は重量部を指す。

#### 【0072】

##### 実施例 1～4 及び比較例 1～8

表 1～表 3 に記載した配合に基づき、下記のワンショット法により軟質ポリウレタン発泡体を製造した。

#### 【0073】

ポリイソシアネート成分以外の成分を、所定の割合で配合し、回転数  $3000 \text{ rpm}$  の攪拌機で 1 分間攪拌して均一に混和した。次いで、ポリイソシアネートを加えてさらに回転数  $3000 \text{ rpm}$  で 5～7 秒間攪拌後、内容物を断面が正方形のボール箱に手早く注いだ。直ちに発泡が起こり、数分後に最大容積に達した

。これをさらに 1 5 分間 8 0 度の炉内で硬化させた。得られた発泡体は白色硬質気泡型セル組織であった。

【 0 0 7 4 】

表 1 ～ 表 3 に記載した各記号は、下記の成分を示す。

( 1 ) ポリオール成分

MN - 3 0 5 0

3 官能のプロピレン系ポリエーテルポリオール ( 数平均分子量 3 0 0 0 、水酸基価： 5 6 . 0 m g K O H / g ) ( 三井武田ケミカル社製、商品名： MN - 3 0 5 0 O N E )

( 2 ) メラミン系難燃剤

メラミン A 平均粒子径 4 5  $\mu$  m ( 日産化学工業 ( 株 ) 製 )

メラミン B 平均粒子径 1 2  $\mu$  m ( 三菱化学工業社 ( 株 ) 製 )

メラミン C 平均粒子径 8 5  $\mu$  m

( 3 ) 添加型リン含有難燃剤

① D - 6 6 0

( 大八化学工業株式会社製、商品名：ダイガード 6 6 0 )

② D - 5 2 0

( 大八化学工業株式会社製、商品名：ダイガード 5 2 0 )

( 4 ) 触媒

① D A B C O 3 3 L V

アミン触媒；トリエチレンジアミンのジプロピレングリコール溶液

( 三共エアプロダクト ( 株 ) 製、商品名： D A B C O 3 3 L V )

② A - 1

アミン触媒：ビスー ( 2 - ジメチルアミノエチル ) エーテルの 7 0 % プロピレングリコール溶液

( C r o m p t o n 社製、商品名： A - 1 )

③ ジエタノールアミン

④ T - 9

錫系触媒；オクチル酸錫 ( 三共エアプロダクト ( 株 ) 製、商品名： T - 9 )

## (5) 発泡剤

水

## (6) シリコーン整泡剤

L-620

(表面張力: 21.1 mN/m、珪素含有量: 4.0 重量%、ウイトコ社製、商品名: L-620)

## (7) ポリイソシアネート成分

コスモネート T-80

トリレンジイソシアネート (2, 4- / 2, 6-異性体比 = 80 / 20)

(三井武田ケミカル株式会社製、商品名: コスモネート T-80)

## 【0075】

上記した方法において、ライズタイム (発泡が止まるまでの時間、秒) を測定した。また、上記した方法で得られたポリウレタン発泡体から試料を切り取り、下記の試験方法によって物性を測定した。結果をポリウレタン発泡体用組成物の配合成分とその割合と共に下記表 1 ~ 3 に示す。

(1) 密度 ( $\text{kg} / \text{cm}^3$ )

JIS K-7222 に準じて測定した。

(2) 通気度 ( $\text{ml} / \text{cm}^2 / \text{sec}$ )

JIS L-1004 に準じて測定した。

## (3) 燃焼試験

## ① BS 試験

英国工業規格 (BS) 第 5852 号に準じて測定した

- ・試験片 : 450 mm × 450 mm × 7.5 mm (2 枚)  
450 mm × 300 mm × 7.5 mm (2 枚)

- ・試験数 :  $n = 2$

- ・試験方法

(i) いす型のフレームに難燃性の生地を巻いたフォーム (試料) を設置する。

(ii) その上に綿を付けた木枠を置く。

(iii) プロパノール-2-オールを1.4mlを木枠の布に染みこませ火を点ける

(iv) 10分間放置し、燃焼ロス及び自己消化性を観察する。

・合格基準

燃焼ロス : 60 g 以下

燃焼時間 : 10分以内

② CAL 試験 a) (縦型燃焼試験)

カリフォルニア工業規格 (CAL) 第117号に準じて測定した。

CAL 117 Section A Part I (縦型燃焼試験)

・試験片サイズ : 305 mm × 75 mm × 13 mm

・エージング処理 : 104 °C × 24 h

・試験片数 : 常温処理 5枚  
エージング処理 5枚 計10枚

・炎の長さ : 3.8 mm

・試験方法

(i) 試験片を縦に吊り下げ、12秒後バーナーで燃焼する。

(ii) 12秒後にバーナーを離れた後の燃焼時間及び燃焼距離を測定する。

(燃焼時間はドリップしたフォームの燃焼時間も含まれる。)

(iii) 常温処理試料を5枚及びエージング処理試料を5枚ずつ行い平均を取る。

・合格基準

燃焼距離 : 196 mm 以下

平均燃焼距離 : 147 mm 以下

燃焼時間 : 10秒以内

平均燃焼時間 : 5秒以内

③ CAL 試験 b) (スモルダー試験)

カリフォルニア工業規格 (CAL) 第117号に準じて測定した。

Section D, Part II



・試験片 : 203 mm×184 mm×51 mm  
203 mm×102 mm×51 mm

・試験数 : n = 3

・試験方法

(i) いす型の木枠に試料を布と一緒にセットする。

(ii) 火の着いたタバコを中央に静置し、布をかぶせる。

(iii) 燃焼が終了した時点で、その試料の残存率を計る。

・合格基準

試験を3回行い、それぞれの試験片の残存率が80%以上で合格とする

【表 1】

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
配 合 量 (重 量 部)	ポリオール成分 MN-3050	100	100	100
	メラミン A (平均粒子径 45 $\mu\text{m}$ )	25	—	—
	メラミン B (平均粒子径 12 $\mu\text{m}$ )	—	25	—
	メラミン C (平均粒子径 85 $\mu\text{m}$ )	—	—	25
	添加型リン含有難燃剤 D-660	20	20	20
	触媒 DABCO33LV	0.08	0.08	0.08
	A-1	0.04	0.04	0.04
	ジエタノールアミン	0.04	0.04	0.04
	T-9	0.24	0.24	0.24
	発泡剤 水	4.6	4.6	4.6
物 性	シリコーン整泡剤 L-620	0.9	0.9	0.9
	ポリイソシアネート成分 イソネート T-80	56.2	56.2	56.2
	ライズタイム (秒)	85	86	88
	密度 ( $\text{kg}/\text{cm}^3$ )	28.6	29.0	28.8
	通気度 ( $\text{ml}/\text{cm}^2/\text{sec}$ )	120	149	155
	BS 試験 燃焼ロス(g)	35.0	Burn	Burn
	燃焼時間(sec)	195	206	210
	判定	合格	不合格	不合格

\* 実施例 1 及び比較例 1～2 の組成物において、イソシアネートインデックスは、いずれも 105 であった。

## 【0076】

特定の平均粒子径のメラミンを特定のリン含有難燃剤と組み合わせた実施例 1 の組成物により得られた発泡体では、燃焼ロスと燃焼時間共に基準をクリアし、BS 試験に合格した。

## 【0077】

【表 2】

		実施例 2	比較例 3	比較例 4
配 合 量 (重 量 部)	ポリオール成分 MN-3050	100	100	100
	メラミンA (平均粒子径 45 $\mu$ m)	10	—	—
	メラミンB (平均粒子径 12 $\mu$ m)	—	10	—
	メラミンC (平均粒子径 85 $\mu$ m)	—	—	10
	添加型リン含有難燃剤 D-520	14	14	14
	触媒 DABCO33LV	0.08	0.08	0.08
	A-1	0.08	0.08	0.08
	T-9	0.30	0.30	0.30
	発泡剤 水	3.9	3.9	3.9
	シリコーン整泡剤 L-620	1.2	1.2	1.2
物 性	ポリイソシアネート成分 コスモネート T-80	49.0	49.0	49.0
	ライズタイム (秒)	84	83	81
	密度 (kg/cm <sup>3</sup> )	27.5	27.6	27.6
	通気度 (ml/cm <sup>2</sup> /sec)	120.0	125.0	130.0
	CAL 試験 a) (縦型燃焼試験)			
	平均燃焼距離(mm)	78.2	87.6	99.3
	平均燃焼時間(sec)	0.0	0.6	0.4
	最大燃焼距離(mm)	89.0	112.0	117.4
	最大燃焼時間(sec)	0.0	1.0	1.0

\* 実施例 2 及び比較例 3～4 の組成物において、イソシアネートインデックスは、いずれも 105 であった。

【0078】

実施例 2 の組成物では特定の平均粒子径のメラミンを特定のリン含有難燃剤と組み合わせており、得られた発泡体は、燃焼距離と燃焼時間のいずれも短く、難燃性に優れていた。

【0079】

【表 3】

		実施例		比較例			
		3	4	5	6	7	8
配 合 量 (重 量 部)	ポリオール成分 MN-3050	100	100	100	100	100	100
	メラミンA (平均粒子径 45 $\mu$ m)	5	10	—	—	—	—
	メラミンB (平均粒子径 12 $\mu$ m)	—	—	5	10	—	—
	メラミンC (平均粒子径 85 $\mu$ m)	—	—	—	—	5	10
	添加型リン含有難燃剤 D-520	14	14	14	14	14	14
	触媒 DABCO33LV	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	A-1	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	T-9	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	発泡剤 水	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9
物 性	シリコーン整泡剤 L-620	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	ポリイソシアネート成分 イソシアネート T-80	49.0	49.0	49.0	49.0	49.0	49.0
	ライズタイム (秒)	83	92	89	93	86	94
	密度 (kg/cm <sup>3</sup> )	27.6	28.7	27.7	28.8	27.8	28.6
	通気度 (ml/cm <sup>2</sup> /sec)	110	110	116	92	109	112
	CAL 試験 b) (スモルダー試験)						
	残存率(%)	86.9	96.9	77.2	79.6	75.6	79.1
	判定	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格

\* 実施例 3～4 及び比較例 5～8 の組成物において、イソシアネートインデックスは、いずれも 105 であった。

## 【0080】

実施例 3 及び 4 では、いずれも特定の平均粒子径のメラミンを特定のリン含有難燃剤と組み合わせることにより、得られた発泡体は試験片の残存率が 80% 以上となり CAL のスモルダー試験に合格した。

## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 汎用ポリオールを使用した系でも十分な難燃性を付与できる難燃性軟質ポリウレタン発泡体用組成物及び難燃性に優れた発泡体を提供する。

【解決手段】 (A)2個以上の水酸基を有する数平均分子量2000～5000のポリエーテルポリオールを含むポリオール成分100重量部、(B)平均粒子径30～60 $\mu\text{m}$ のメラミン系難燃剤3～50重量部、(C)添加型リン含有難燃剤5～35重量部、(D)触媒0.01～2重量部、(E)発泡剤0.1～10重量部、及び(F)シリコーン整泡剤0.1～3重量部、並びに(G)イソシアネートインデックスが90～120となるような量のポリイソシアネート成分を含有することを特徴とする難燃性軟質ポリウレタン発泡体用組成物；該組成物により形成された発泡体であって、嵩密度が25～50 $\text{kg}/\text{m}^3$ であるポリウレタン発泡体。

【選択図】 なし

特願 2002-322851

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000149561]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

1999年 9月16日  
住所変更  
大阪府大阪市中央区平野町1丁目8番13号  
大八化学工業株式会社